PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

57-030528

(43) Date of publication of application: 18.02,1982

(51)Int.Cl.

B01D 53/22 B01D 13/00

(21)Application number: 55-105364

(71)Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB

INC

(22)Date of filing:

30.07.1980

(72)Inventor: HIRAI MASAKATA

SAKATA JIRO

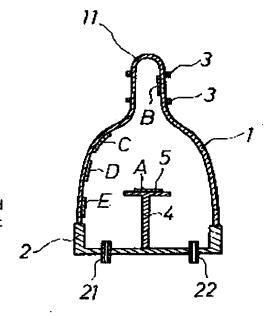
YAMAMOTO YUTAKA

(54) VAPOR-SEPARATING MEMBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively separate H and He from other gases by providing laminally more than a kind of high molecular thin films with a plasma-plymerized organosilane resin thin film as the first layer thereof on the surface of a membranous or walllike porous base material.

CONSTITUTION: An organosilane resin thin film is formed on the surface of a base material 5 by a procedure in which the base material is placed on at least one of the positions A, B, C, and D of a plasma generator, a jar 1 is evacuated by a vacuum pump, a given amount of an organosilane compound is introduced from a pathway 21 under vacuum, and then a given input of high frequency voltage is applied between electrodes 33 in such a way as to cause plasma polymerization. Then, the base material so treated is placed on at least one of the positions A, B, C, and D of the plasma generator, which the jar 1 is evacuated, a given amount of an olefinic hydrocarbon is introduced from the



pathway 21, and then a given input of high frequency voltage is applied to cause plasma polymerization in order to form a high molecular thin film on the surface of the composite film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

19 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-30528

f)Int. Cl.³B 01 D 53/2213/00

識別記号

庁内整理番号 6949-4D 6949-4D

❸公開 昭和57年(1982)2月18日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

②気体分離部材

②特

顧 昭55-105364

22出

頁 昭55(1980)7月30日

@発 明 者

平井正名

名古屋市天白区久方二丁目13番

地

⑦発 明 者 坂田二郎

名古屋市天白区天白町八事御幸

山84番地の25

⑫発 明 者 山本豊

名古屋市緑区鳴子町一丁目6番

地

⑪出 願 人 株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫

字横道41番地の1

個代 理 人 弁理士 髙橋祥泰

外3名

明相響

- 1 発明の名称 気体分離部材
- 2 特許請求の範囲
- (1) 膜状あるいは壊状の多孔質基体と、酸基体の表面にプラズマ重合によって層状に形成された少なくとも2種類の高分子薄膜とよりなり、酸基体の表面に直接接触して形成された第1層の高分子薄膜がオルガノション樹脂薄膜であることを特徴とする気体分離部材。
- (2) 第一層の高分子薄膜上に形成される第2層の高分子薄膜が飽和炭化水業,不飽和炭化水素,芳香族炭化水素あるいはこれらの誤導体をアラズマ集合させて形成されたものである特許請求の範囲第1項記載の気体分離部材。
- (3) 基体の孔が円形の場合には、その直径が数 ギオングストローム以下、また孔が矩形ある いは楕円形の場合にはその短径が1000ま ングストローム以下である特許請求の質照第 1項記載の気体分離部材。

1

- (4) 基体は平膜状である特許情求の顧囲第1項 記載の気体分離部材。
- (5) 基体は細管状である特許請求の範囲第1項 記載の気体分離部材。

8. 発明の詳細な説明

本発明は気体の透過速度の異りを利用して気体を分離する部材、特に水流あるいはヘリウムを他の気体より選択的に分離する部材に関する。

水器は水の電気分解や水性ガス等で容易に得られることから、将来のエネルギー源として注目を集めている。しかし、いずれの製造工程においても水器を他の創成気体から分離することが必要であって、この過程を省エネルギー的に行うことは非常に質要な問題である。分離法には吸収法、吸着法・拡散法・設合分離法等値々の方法があるが、澳分離技術を応用した拡散法が省エネルギーという観点から有望視されている。

特に水常の分離ではパッシウム系合金の腹を利用したパッジゥム拡散法が注目を集めているが、

特開昭57-30528(2)

パラジウムは高質であるし、水器によって劣化するという欠点を有していることも事実である。

一方、ヘリッムは反応性が乏しい気体であるために、科学突験等値々の用途に用いられているが、産生生物 飲られているために簡めて高価である。大規模の使用に際しては回収・精製を行うことが有利であるが、このための硬體は大収を行うことが、適常突験電視性ではい。もし実験電規模で使用できるような小型の回収・特製装備が開発されれば有なので、従来から幾分離技術を応用した方はのので、従来から機分離技術を応用した方が試みられている。しかし、現在作戦されている強は、他の気体との分離能が少ないというように、被の性能が劣っているために、この確は一般化していない。

本発明は、従来の気体分離部材を提供するもので、特性能を有する気体分離部材を提供するもので、特に、水器、ヘリワムを他の気体より分離するのにすぐれている。

8

面のように比較的複雑な装面をもつ形状のもので表面のように比較的複雑な装面をもつ形状のものを基面の孔に安定した第一層の高分子神膜を形成などのには、孔の形状が川形の場合にはその重性がいるといいが、は一人の形状が川形などの場合にはそのからないは楕円形などの場合にはそことが好ましい。かかる基体として数十から数百さとががましい。かかる基体として数十から数であるとがが、ストロームの孔が多数均一に形成されてもの孔が多数である。

基体の数面に高分子準勝を形成するアラズマ宣合とは、低圧の有機モノマーに電場を作用させて、この有機モノマーを活性化してラジカルあるいはイオンに変え進合を超こさせる重合方法をいう。 電場を作用させる形式としては内部管循方式、無 電極方式が可能である。内部電極方式では直流、 変なおよび高角波の電場を作用させることができ 本発明の気体分離部付は模状あるいは壁状の多 化質基体と、酸基体の表面にプラスマ宣合によっ て層状に修成された化学組成が異なった二種以上 のあ分子体験とよりなり、設基体の表面に直接接 触して形成された第1層の高分子準膜がオルガノ シラン機脂体膜であることを特徴とするものであ る。

る。無電観が式では低声波の電場を作用させることができる。さらに一般に迎スパッタリングとして知られている方法は上記内部電極方式のものと同一で、迎スパッタリングにより本発明のアラスマ宣告が印船である。

本希明で基体表面に第一層の高分子薄膜としてアラズマ宣合で形成される高分子薄膜はオルガクション側間で構取されることを物像とする。このでは、ヘキサメチルジレロキサン・グートラン・オクタメチルショントランキサン・チトラエトオヤンション等のカー型では、カーションが使用できる。基体の表面に発電においてする。基体の表面に発電においてする。ないカノション関盟によりではは、大力のように形成では、大力の表面に形成である。このためれの部分に形成されたが、大力の強力に形成されたが、大力の強力に形成ないたが、大力の強力にある。このためれのおうに形成ないのがはないのとははほの性状を知ることはほどにあるが、大力の強力である。このためれのように形成ないのがありにある。このためれのように形成ないのがはか行われる。このためれのようにはほど

てとではあるが孔径が千オングストローム以下と 乗載であるため現在の物性計劇手段ではその性状 を知ることができない。現在までのナラスマ皇合 の知識等から推測すると基体の孔の構辺から高分 子が参収され中心部に向って高分子の収長が進み 最後には中心部の穴が閉じられ薄膜が形成される ものと思われる。このため孔の表面に形成される 第一層の高分子輝膜は均一な呼さのものではなく 周辺部が厚く、中心部が薄い膜であろうと想象さ れる。またプラズマ状態では循々の反応様式の反 応が同時に超っていると考えられるため得られる 高分子薄膜をのものも、背通の省合法によって得 られた高分子薄膜とは異なった化学組成を有して いると考えられる。例えば、従来のジメチルポリ シロキサン骨格より収るシリコーを薄膜は機械的 態度が弱く。かつ策紮に対する水池、ヘリウムお よび酸素の分離率(Ha / Ma , He / Ma , および Oa/ Na) がそれぞれ21,L1,および20程度であ るが本発明のアラズマ重合で得られたシリューン 偉膜を担持した複合膜の偏触的後度が高くかつ分

7

舞を有機モノマーとして多孔質基体の表面に ナラ ズマ直合で高分子層膜を形成させた複合膜は、蜜 着に対する水流はよびヘリウムの分離率が高いる とを見い出した。しかし、この複合腱はオルガノ ション樹脂薄膜と同程度の厚さにすると、機械的 強度が十分でなく。また気体の透過量においても 劣っていた。本発明では基体の表面にオルガノシ **ッン樹脂薄膜を損持した複合膜の表面にオルガノ** ション樹脂以外の他の部分子薄膜を第2層とし形 収させるものである。との第2層の高分子弾膜と してはオレフィン系炭化水業、芳香袋炭化水業も しくはこれらの誘導体をデラズマ歯合によって得 られる薄膜を採用できる。飽和炭化水器としては メタン、エタン等が不飽和炭化水紫としてはトー へキセン、シクロヘキセン1、 8 ーペンタジェン、 1. 4 - シクロヘキサジェン、ジシクロベンタジ ェン・アセチレン等が、芳谷族炭化水準としては ペンゼン、トルエン。キシレン、スチレン、ジビ ニルペンゼン等が、またこれらの瞬項体としては、 アクリル酸、アクリル酸エチルフラン、ペンゾニ

唯華(Hz/Hz・Ho/Nz およびOz/Nz)がそれ ぞれるり、もり、および28以上と高いてとから も化学組成の異なることが推論される。従来のジ メチルポリシロキサン骨格より成るシリコーン値 膜は気体の透過速度が、ポリエチレン等、他の高 分子で構成された同一様さの薄膜よりおよそ100 倍程度大きいてとが特長である。一方、本希明の プラズマ直合で得られたオルガノション樹脂健康 を担持した複合膜と、市販のシリコーン海膜とを 同一厚さで宿業の透過避度を比較すると同程度も しくは少し劣る程度であるが、アラスマ重合では オルガノシラン関胎薄膜部分が振めて輝い陰が作 製されるので単位時間当りの気体の透過量で比べ ると100倍程度大きくなる。このようにオルガ ノシラン機船降膜を狙符した複合膜は従来の気体 分離部分に比較し、分離能および気体の透過量で 鎧めてすぐれている。しかし水溝あるいはヘリウ ムの分離精製に、この複合機を用いるには分離能 において十分ではない。一方、角明者らはネーへ キセンやシクロヘキセン等のオレフィン系炭化水

8

トリル等が有利に使用される。

第2 期としての高分子薄膜は多孔質基体およびオルガノション樹脂薄膜によって補強されているために機械的強度が大きく、しかも水域、ヘリウムの分離における性能はオルガノション樹脂がある。日1 / 13 **、日6 / 15 **、日7 **、日7 **、日8 **、日8

下本発明の気体分離部材の各種気体に対する透過 速度はおおよそ次のような単となる。 H。 透過速 度は 8.4×10^m cl/砂・cl, cmHg, H。 透過速度は8.1 ×10^m cl/砂・cl, cmHg, N。 透過速度は8.1×10^m cl/砂・cl, cmHg む・cl, cmHg, O。 透過速度は1.8×10^m cl/砂・cl, cmHg である。 ここで水素あるいはヘリウムが空気中にそれぞ れる 0 %合まれている場合を仮定して、この進合気 体を1気圧として本発明の気体分離部材の片側に 導き、もう片側を真空状態にし、真空側に透過し てくる混合気体の齢量と組成を示す。

なお以下の間は1平万メーターの気体分離部材 を用い、1分間の透過を行わせた場合を想定して 試算したものである。まず水器が空気中に50% 含まれている場合は、透過してくる混合気体の聡 量は28リットルで組成は水器が95%。密霜が 25%、糠米が28%である。またヘリウムが空 気中に 5 0 %含まれている場合は透過気体の齢量 は20リットルで、組成はヘリカムが94%、金 強が29%,腰輪が88%である。」このように 本発明の気体分離部付は水鷺はよびへりゥムの分 雌精製において極めてすぐれていることが分かる。

さらに、本発明の気体分離部材は基体の表面に プラズマ直合で高分子排膜を形成するものである ため、基体の形状にかかわらず。その基体表面に 容易に強固な高分子雄鷹を形成することが可能で ある。従って、中空系状の気体分離部材も本発明 の方法で容易に得られる。

8とよりなる。台2にはモノマーガス導入用の途 路21とジャー1内の気体を排出するための通路 2.2が設けられ、ジャー1内には金銭製の試料台 もが散けられている。アラズマ直合により高分子 禅膜を修成する基体 5 はシャー 1 内の内部の試料 台4の上(CれをA位置とする)。突起11の御 傷るるの似してれをB位橦とする)。ジャー1の 層部(これをり位置とする)、 ジャー1の中央部 (でれをD位懈とする)およびジャー1の下部(これを国位権とする)のいずれかに置いた。なお 基体 5 の大きさは 7 cm× 1 0 cmの大きよで、阀ー の位置に2個の基体を並べて配置した。

プラスマ重合は、まず基体を上配 A、B、O、D およびwの位置の少なくとも1ヵ所に配置し、真 空ポンプ(図示せず)によりシャー1内の空気を 通路22を通して脱気した。次に具空ポンプによ り脱気を続けた状態で歯路21より有機モノマー として所定のオルガノション化合物を導入しジャ -内の気圧を約 L 1 ~ Q 8 トールに保った。この 状膜で軍艦 & & 側に所定入力の高周設守圧をかけ

戦体透過量および分離率は ASTM 方式(圧力法) に基づき、透過気体の収分をガスクロマトグラフ により分離・殷出・足量を行うことによって求め

より具体的には、透過セル中に膜をはさみ、膜 の両側の空間を真空ポンプによって排気した後 1.1 胸/ぺに加圧された空気、水楽あるいはヘリ ウムをそれぞれ隣の片側に導入し、所定時間内に 膜を透過した気体を一時トラップし、次にガスク ロマトグラフに導き,モレキュサーシープ趣のカ **ッムで各成分に分離し、その各々の量を予め作機** した検査機より求める。労過減度。おの労働減度、 0. 遊越逆度。 8. 遊過速度を算出した。

以下、実施例により説明する。

なお、本実施例で使用したプラズマ発生装置の 断面機略を図に示す。とのプラズマ発生装庫は頂 部に直径約7㎝の尖起11を有する尚さ約50㎝。 **欧部道径約80mのガラス製シャー1とこのシャ** - 1の底を構成する金属製の台2はよび突起11 の上部および下部に巻きつけられた網板製の電極

プラズマ国合を超させ、所定時間継続して基体 5 の表面にオルガノシッン質脂薄膜を形成した。次 に、オルカノション樹脂薄膜を担持した複合膜を プラスマ発生装置内の上記人、8、0、Dお上げ Eの位置の少なくとも1ヵ所に配置し、真空ポン プ(図示せず)によりジャー1内の空気を通路 3 2 を通して脱気した。真空ポンプにより脱気を 続けた状態で通路21より有機モノマーとして所 定のオレフィン炭化水準や芳香炭炭化水準あるい はこれらの誘導体を導入しジャー内の気圧を約 Q.1~Q.8トールに保った。この状態で電極 8.8 間に所定入力の高周設電圧をかけアラスマ重合を 超こさせ、所定階階継続して複合機の製簡に高分 子御護を形成した。実施例中で使用した舷体は準 さ25マイクロメーターの多孔質ポリアロビレン 腹で,200×2000オングストロームの大き さの矩形化を多数有しているものである。突縮例 ではモノマーの連鎖とブラズマ重合条件のみを記 数するにとどめる。

突胎例 1

--152---

基本を試料位置 A + 部上協士で有機モノマーとしてヘキサメチルジシロキサンを使用し、モノマー圧力 Q 2 トール電視機入力 5 0 ワットで 2 0 分間反応させ、基体上にオルガノション機脂体膜を形成させた。この複合膜を試料位置 A で有機モノマーとしてシクロヘキセンを使用し、モノマー圧力 Q 2 トール電電配入力 5 0 ワットで 2 0 分反応させ被合族上に高分子溶膜を形成させた。この気体が雌部付の気体透過速度 および分離率を前述した A 3 T M 方式で側定した。その結果は次の適りであった。

Ha 透過速度: 8.8 × 1.0⁻¹ cal/秒。cal.can Hg
Ha 透過速度: 8.0 × 1.0⁻¹ cal/秒。cal.can Hg
O a 透過速度: 2.8 × 1.0⁻¹ cal/秒。cal.can Hg
Ba 送過速度: 6.7 × 1.0⁻¹ cal/秒。cal.can Hg
Ha / Na 分離率: 4.9

H 9 / N 1 分進率: 4 4

缓胀例2

実施例1と同じ方法で作製したオルガノション 破脂御膜を指持した複合膜を試料位置 0 で有機モ

1 5

部材の気体透過速度および分離率は次のとおりで あった。

Ba 成過超度: 8 1 × 1 0⁻³ di/秒。di. wilg He 透過速度: 7 6 × 1 0⁻³ di/秒。di. ca Hg O, 透過速度: 1 1 × 1 0⁻³ di/秒。di. ca Hg N。 透過速度: 8 6 × 1 0⁻³ di/秒。di. ca Hg R。/8。分離率: 2 7

B B / N: 分程率: 2 2

突版例 4

基体を試料位離 A で有機モノマーとしてヘキサメチルシンロキサンを使用し、モノマー圧力 Q 2 トール電信間入力 5 0 W で 8 0 分反応させ、 基体上にオルガノシラン関船将線を形成させた。 この 複合膜を試料位 増 D で有機モノマーとしてトルエンを使用し、モノマー圧 刀 Q 2 トール電信間入力 5 0 ワットで 5 分間反応させ 複合膜上に高分子準膜をル収させた。この気体分離部符の気体透過速度および分離率に次のとおりであった。

日。近過遊復: 8.1 × 1.0⁻⁶ cd/秒,dl.cm Hg 日。透過遊度: 7.2 × 1.0⁻⁶ cd/秒。cd.cm Hg ノマーとして1・ヘキセンを使用し、モノマー生 カル2トール管理刷入力50ワットで20分反応 させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気 体分離部材の気体透過速度および分階等は次のと はりであった。

H. 透過据度:9.4×10⁻¹ cil/秒,di, cm H B. H。透過速度:8.1×10⁻¹ cil/秒,di, cm H B. O. 访過速度:L 8×10⁻¹ cil/秒,di, cm H B. B. 透過速度:8.1×10⁻¹ cil/秒,di, cm H B. H. J. N. 分離率:8.1

B B / N , 分離率: 2 6

學施498

基体を試験的関系で有機モノマーとしてオクタメチルシグロテトラシロモザンを使用し、モノマー圧ガル2トール電簡開入力50単で30分成にさせ、基体上にオルガノシラン関脳が鞭を形成させた。この複合機を試料位限でで有機モノマーとしてシクロヘキセシを使用し、モノマー圧力02トール電信間人力50フットで5分崩反応させ複合機上に高分子体膜を形成させた。この気体分離

18

0. 旌强速度:8.4×10⁻¹ ci/秒.ci.causs B. 森島速度:8.1×10⁻¹ ci/秒.ci.causs H./N.分離率:2.8

He/N: 分離率: 28

実施例 5

実施例4と同じ方法で作製したオルガノション 歯脂薄酸を狙符した複合膜を試料位離りで有機モ ノマーとしてスチレンを使用し、モノマー圧力 0.2トール電信間入力50ワットで5分反応させ 複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分 種部材の気体亜過速度および分離率は次のとおり であった。

H. 透過速度: 8.2 × 1.0⁻¹ cd/秒, cd, cm Hg H. 透過速度: 8.2 × 1.0⁻¹ cd/秒, cd, cm Hg O. 透過速度: 2.9 × 1.0⁻¹ cd/秒, cd, cm Hg N. 透過速度: 7.5 × 1.0⁻¹ cd/秒, cd, cm Hg H, /N. 分線率: 4.8

Ba/B: 分禮率: 4 3

吳旌例 6

実施例 4 と同じ方法で作製したオルガノション

制設準度を担待した複合機を試料位置 B で有機モノマーとしてアクリル酸エチルを使用し、モノマー圧力 Q 2 トール電福間入力 5 0 ワットで 2 0 分反応させ複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおりであった。

E. 透過速度: 9.8 × 1.0° cl/秒。cl. calls
E. 透過速度: 9.4 × 1.0° cl/秒。cl. calls
O. 透過速度: 9.7 × 1.0° cl/秒。cl. calls
M. 透過速度: 8.7 × 1.0° cl/秒。cl. calls

Ha/Na 分離率: 2 6
He/Na 分離率: 2 8

突施佛?

実施例 4 と同じ方法で作製したオルガノション 機能薄膜を担持した複合膜を試料位階 A で有機モノマーとしてフランを使用し、モノマー圧力 G 2 トール電極間入力 5 0 ワットで 2 0 分反応させ複合族上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離 部材の気体透過速度および分離率は次のとおりで あった。

1 9

賽施例 9

実施例 4 と同じ方法で作製したオルガノション 機能移験を担押した複合機を試料位置 D で有機モ ノマーとしてベンゾニトリルを使用し、モノマー 圧力 0.2 トール電信間入力 5.0 ワットで 1.分反応 きせ複合験上に高分子弾験を形成させた。この気 体分離部材の気体透過速程および分離率は次のと おりであった。

He 选過速度: 4.6 × 1 0⁻¹ ci/秒, ci. CEHS He 选過速度: 5.5 × 1 0⁻¹ ci/秒, ci. CEHS Oa 透過速度: 2.8 × 1 0⁻¹ ci/秒, ci. CEHS Na 透過速度: 1.2 × 1 0⁻¹ ci/秒, ci. CEHS

Ha/Na 分離率: 8 8 He/Na 分離率: 4 5

▲ 物面の簡単な説明、

図は本発明の実施例で使用されたアラズマ重合 装置の断面を示す図である。図中符号Iはジャー、 2 は台、8 は電極、6 は試料台、6 は基体あるい はオルガノシラン繊脂薄膜を組持した複合膜を決 物開昭57-30528(6)

H: 透過速度: 8.8 × 1 0⁻¹ cd/秒.cd. cm H g He 透過速度: 7.6 × 1 0⁻¹ cd/秒.cd. cm H g O: 透過速度: 7.8 × 1 0⁻¹ cd/秒.cd. cm H g N: 透過速度: 2.0 × 1 0⁻¹ cd/秒.cd. cm H g

H·/N·分離率: 4 4 H·/N·分離率: 8 9

実施例8

実施例 4 と同じ方法で作製したオルガノション 機服薄膜を担持した複合膜を試料位置 1 で有機セ ノマーとしてアセチレンを使用し、モノマー圧力 0.2 トール電信間入力 5 0 ワットで 2 分反応させ 複合膜上に高分子薄膜を形成させた。この気体分離部材の気体透過速度および分離率は次のとおり であった。

H: 透過速度: 2.5 × 1.0 *** cd/秒, cd. cm H g H: 透過速度: 2.5 × 1.0 *** cd/秒, cd. cm H g O: 战過速度: 4.4 × 1.0 *** cd/秒, cd. cm H g N: 旋過速度: 1.5 × 1.0 *** cd/秒, cd. cm H g

| Ha/Na 分離率: 5 4 | Ha/Na 分離率: 5 8

2 0

T.

特許出顧人

株式会社 曼思中央研究所

代 瑞 人

弁理士 高 梅・神 弁理士 大 川

井理士 高 橋・克

井理士 杉 本



